

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 101 631**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **19 11005**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 319/16** (2019.12), C 07 C 321/04

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION DE MERCAPTANS PAR SULFHYDROLYSE DE SULFURES.

②2 Date de dépôt : 04.10.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 09.04.21 Bulletin 21/14.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 14.07.23 Bulletin 23/28.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA France SA — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *FREMY Georges, SALEMBIER Helori
et LAUDUMIEY Guillaume.*

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA France SA.*

⑦4 Mandataire(s) :

FR 3 101 631 - B1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDE DE PREPARATION DE MERCAPTANS PAR SULFHYDROLYSE DE SULFURES

- [0001] La présente invention concerne un procédé de préparation de mercaptans, en particulier de méthylmercaptan, à partir de dialkylsulfures et d'hydrogène sulfuré (également appelé procédé ou réaction de sulfhydrolyse), en présence d'un catalyseur spécifique à base de dioxyde de titane et/ou de dioxyde de zirconium, ainsi que l'utilisation correspondante d'un tel catalyseur.
- [0002] La présente invention concerne également un procédé de préparation de mercaptans et de dialkylsulfures, à partir d'au moins un alcool et d'hydrogène sulfuré, intégrant le procédé de sulfhydrolyse tel que défini ci-dessus.
- [0003] Les mercaptans présentent un grand intérêt industriel et sont aujourd'hui très largement utilisés par les industries chimiques, notamment comme matières premières pour la synthèse de molécules organiques plus complexes. Par exemple, le méthylmercaptan (CH₃SH) est utilisé comme matière première dans la synthèse de la méthionine, acide aminé essentiel pour l'alimentation animale. Le méthylmercaptan est également utilisé dans la synthèse de disulfures de dialkyles, en particulier dans la synthèse du disulfure de diméthyle (DMDS), additif de sulfuration de catalyseurs d'hydrotraitement de coupes pétrolières, entre autres applications.
- [0004] La synthèse industrielle des mercaptans, et en particulier du méthylmercaptan, se fait généralement selon un procédé connu, à partir d'un alcool et de sulfure d'hydrogène à température élevée en présence d'un catalyseur selon l'équation (1) suivante :
- [0005] Réaction principale
- [0006] $\text{ROH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{RSH} + \text{H}_2\text{O}$ (1)
- [0007] Cependant, cette réaction donne lieu à la formation de sous-produits, tels que les sulfures (qui sont dans le cas ci-dessous symétriques), selon l'équation (2) suivante :
- [0008] $\text{ROH} + \text{RSH} \rightarrow \text{RSR} + \text{H}_2\text{O}$ (2)
- [0009] De plus, lorsque la réaction principale est effectuée en présence de plusieurs alcools, on peut également obtenir des sulfures dissymétriques selon les équations (3) et (4) suivantes (exemple donné avec deux alcools) :
- [0010] $\text{ROH} + \text{R}'\text{OH} + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{RSH} + \text{R}'\text{SH} + 2\text{H}_2\text{O}$ (3)
- [0011] $\text{ROH} + \text{R}'\text{SH} \rightarrow \text{RSR}' + \text{H}_2\text{O}$ (4)
- [0012] Les sulfures sous-produits, symétriques ou non, sont obtenus en grande quantité au niveau industriel et sont principalement amenés à être détruits. Ceci représente une perte d'efficacité pour le procédé de production des mercaptans et un coût supplémentaire lié à leur destruction.

- [0013] Ainsi, les sulfures sont parfois valorisés pour obtenir les mercaptans correspondants, grâce à la réaction (5) suivante (également appelée sulphydrolyse) :
- [0014] Réaction de sulphydrolyse
- [0015] $\text{RSR}' + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{RSH} + \text{R}'\text{SH}$ (5)
- [0016] Dans le cas du méthylmercaptopan, la réaction de sulphydrolyse s'écrit selon l'équation (6) suivante :
- [0017] $\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{SH}$ (6)
- [0018] La réaction de sulphydrolyse est généralement catalysée par des catalyseurs de type alumine (Al_2O_3) ou de type NiMo (Nickel/Molybdène) ou CoMo (Cobalt/Molybdène) sur un support alumine tels que décrits dans les demandes WO 2017/210070 et WO 2018/035316.
- [0019] Toutefois, un tel procédé nécessite d'être amélioré de façon à être plus économique et plus adapté à l'échelle industrielle.
- [0020] Il existe donc un besoin pour un procédé amélioré de sulphydrolyse des sulfures en mercaptans, en particulier du diméthylsulfure en méthylmercaptopan.
- [0021] Il existe également un besoin pour un procédé amélioré de valorisation des sulfures, en particulier du diméthylsulfure, sous-produits lors de la production des mercaptans réalisée à partir d'alcool(s) et d'hydrogène sulfuré.
- [0022] Un objectif de la présente invention est de proposer un catalyseur pour la sulphydrolyse des sulfures en mercaptans qui soit facile à mettre en œuvre, économique et qui permette une conversion satisfaisante.
- [0023] Un autre objectif de la présente invention est de proposer un procédé de sulphydrolyse des sulfures en mercaptans qui soit facilement intégrable dans une unité de production industrielle de mercaptans, notamment produits à partir d'alcool(s) et d' H_2S .
- [0024] Un objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de mercaptans dans lequel les sulfures sous-produits (par exemple lors de la réaction entre un alcool et l' H_2S) sont recyclés ou valorisés de façon économique, facile à mettre en œuvre et industriellement viable.
- [0025] Les présents inventeurs ont découvert de manière surprenante que l'utilisation d'un catalyseur spécifique, à base de dioxyde de titane (de formule TiO_2) et/ou de zircone (également appelée dioxyde de zirconium, de formule ZrO_2) lors de la sulphydrolyse permet d'obtenir une bonne conversion des sulfures, notamment une conversion d'au moins 36%, de préférence d'au moins 50%, voire d'au moins 70%. De plus, le méthane en tant que sous-produit de sulphydrolyse est produit avec une sélectivité très faible, par exemple inférieure à 2%.
- [0026] Les catalyseurs selon l'invention sont connus comme supports inertes de catalyseurs (c'est-à-dire sans activité catalytique). Ils sont donc de compositions simples, éco-

nomiques et peu nocifs, ce qui permet d'obtenir un procédé de sulfhydrolyse plus efficient et plus respectueux de l'environnement.

[0027] En particulier, le procédé de sulfhydrolyse tel que selon l'invention peut être intégré dans une usine de production industrielle de mercaptans, produits notamment à partir d'au moins un alcool et d' H_2S . Le procédé de sulfhydrolyse selon l'invention permet alors d'augmenter la productivité en mercaptans de façon simple et économique en valorisant les sulfures sous-produits lors de la réaction principale et en les transformant également en mercaptans.

[0028] De plus, de façon surprenante, les présents inventeurs ont également découvert que les mercaptans issus de la sulfhydrolyse et l' H_2S n'ayant pas réagi pouvaient être réintroduits directement (notamment sans étape de séparation et/ou de purification), dans le réacteur principal et ceci sans conséquence pour la réaction principale entre l'(les) alcool(s) et l' H_2S .

[0029] Les mercaptans produits par les deux réactions (principale et de sulfhydrolyse) peuvent alors être séparés et/ou purifiés et/ou récupérés à un seul endroit, par exemple en sortie du réacteur principal.

[0030] Cette intégration du procédé de sulfhydrolyse dans la chaîne de production principale de mercaptans peut être renforcée par la présence d'une seule alimentation en H_2S pour les deux réactions principale et de sulfhydrolyse (par exemple à l'entrée du réacteur de sulfhydrolyse).

[0031] Ainsi, selon l'invention, on peut obtenir un procédé de valorisation simple et efficace des sulfures qui soit totalement intégré dans une chaîne de production industrielle de mercaptans. Ce dispositif est notamment de mise en œuvre simple : il peut se raccorder facilement à l'unité principale et ne requiert que peu de modifications sur cette dernière.

[0032] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de sulfhydrolyse, dans lequel on fait réagir un sulfure, de préférence un dialkylsulfure, avec de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en présence de ZrO_2 et/ou de TiO_2 en tant que catalyseur(s), pour obtenir au moins un mercaptan, de préférence un mercaptan.

[0033] La présente invention concerne également un procédé de préparation de mercaptan(s) et de sulfure(s), de préférence de dialkylsulfure(s), à partir d'au moins un alcool et d' H_2S , dans lequel le(s)dit(s) sulfure(s) produit(s) réagit(réagissent) ensuite avec de l' H_2S selon le procédé de sulfhydrolyse tel que selon l'invention, pour obtenir le(s)dit(s) mercaptan(s).

[0034] Définitions

[0035] On entend notamment par « catalyseur » une substance ou une composition de substances chimiques accélérant une réaction chimique et qui se retrouve(nt) inchangée(s) à la fin de cette réaction.

- [0036] Selon la présente invention, le catalyseur utilisé lors de la réaction de sulfhydrolyse comprend le dioxyde de titane (TiO_2) et/ou la zircone (ZrO_2), de préférence le dioxyde de titane. De tels catalyseurs peuvent également être appelés catalyseurs à base de dioxyde de titane et/ou de zircone.
- [0037] Il est entendu que le TiO_2 et/ou le ZrO_2 sont les composants actifs du catalyseur (soit les composés ayant une activité catalytique). En particulier, les catalyseurs selon l'invention ne comprennent pas d'autres composés ayant une activité catalytique sur la réaction de sulfhydrolyse.
- [0038] De préférence, les catalyseurs selon l'invention sont constitués essentiellement de, voire constitués de dioxyde de titane et/ou de zircone, et éventuellement de stabilisants et/ou de liants. Les stabilisants et les liants sont ceux classiquement utilisés dans le domaine des catalyseurs.
- [0039] On entend par « promoteur » (également appelé « dopant ») une substance chimique ou une composition de substances chimiques pouvant modifier, notamment améliorer, l'activité catalytique d'un catalyseur. Par exemple, on entend par « promoteur », une substance chimique ou une composition de substances chimiques permettant d'améliorer la conversion et/ou la sélectivité de la réaction catalysée par rapport au catalyseur seul. De préférence, les catalyseurs selon l'invention ne comprennent pas de promoteur.
- [0040] Les définitions usuelles de la conversion, de la sélectivité et du rendement sont les suivantes :
- [0041] Conversion = (nombre de moles de réactif à l'état initial – nombre de moles de réactif restant après la réaction) / (Nombre de moles de réactif à l'état initial)
- [0042] Sélectivité = Nombre de moles de réactif converti en produit souhaité / (Nombre de moles de réactif à l'état initial – nombre de moles de réactif restant après la réaction)
- [0043] Rendement = Conversion X Sélectivité
- [0044] En particulier, les catalyseurs de la sulfhydrolyse selon l'invention permettent d'obtenir une conversion des sulfures comprise entre 30% et 90%, de préférence entre 50% et 80%, encore plus préférentiellement entre 50% et 75%.
- [0045] La sélectivité de la réaction de sulfhydrolyse pour les mercaptans est notamment supérieure ou égale à 98%.
- [0046] Sulfures et mercaptans
- [0047] On entend par sulfure, tout composé organique comprenant une fonction –C-S-C-.
- [0048] De préférence, on entend par sulfure un dialkylsulfure.
- [0049] On entend notamment par dialkylsulfure, un composé de formule générale (I) suivante :
- [0050] R-S-R' (I)
- [0051] dans laquelle, R et R', identiques ou différents, sont indépendamment l'un de l'autre

un radical hydrocarboné, saturé, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué.

- [0052] De préférence, R et R', identiques ou différents, sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle, linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant entre 1 et 18 atome(s) de carbone, de préférence entre 1 et 12 atome(s) de carbone.
- [0053] R et R', identiques ou différents, peuvent être choisis indépendamment l'un de l'autre parmi le groupe constitué du méthyle, de l'éthyle, du propyle, du butyle, du pentyle, de l'hexyle, de l'heptyle, de l'octyle, du nonyle, du décyle, de l'undécyle et du dodécyle, ainsi que leurs isomères. De préférence, R et R', identiques ou différents, peuvent être choisis indépendamment l'un de l'autre parmi le groupe constitué du méthyle, de l'éthyle, de l'octyle, et du dodécyle, ainsi que leurs isomères, notamment de position.
- [0054] De préférence, R et R' sont identiques (ce qui correspond à un dialkylsulfure symétrique).
- [0055] Les dialkylsulfures symétriques sont en particulier de formule générale (II) suivante :
- [0056] R-S-R (II)
- [0057] dans laquelle R est défini tel que ci-dessus.
- [0058] En particulier, les dialkylsulfures selon l'invention sont choisis parmi le groupe constitué du diméthylsulfure, du diéthylsulfure, du dioctylsulfure, du didodécylsulfure et du méthyléthylsulfure. Les dialkylsulfures selon l'invention peuvent être choisis parmi le groupe constitué du diméthylsulfure, du diéthylsulfure, du dioctylsulfure et du didodécylsulfure. De façon tout particulièrement préférée, le dialkylsulfure est le diméthylsulfure.
- [0059] Les mercaptans selon l'invention sont ceux correspondant à la sulfhydrolyse des sulfures tels que définis ci-dessus. De préférence, on entend par mercaptans, les alkylmercaptans.
- [0060] En particulier, on entend par alkylmercaptan, un composé de formules générales (III) et/ou (IV) suivantes :
- [0061] R-SH (III) et/ou R'SH (IV),
- [0062] dans lesquelles R et R' sont tels que définis ci-dessus.
- [0063] De façon particulièrement préférée, le mercaptan obtenu selon l'invention est le méthylmercaptan.
- [0064] Procédé de sulfhydrolyse des sulfures en mercaptans
- [0065] La présente invention concerne donc un procédé de préparation d'au moins un mercaptan par sulfhydrolyse. En particulier, la présente invention concerne un procédé de préparation d'au moins un mercaptan, dans lequel on fait réagir un dialkylsulfure avec de l'hydrogène sulfuré (H₂S) en présence de ZrO₂ et/ou de TiO₂ en tant que ca-

talyseur(s).

- [0066] De préférence, ledit catalyseur ne comprend pas d'oxyde de métal alcalin, notamment tels que les oxydes de lithium, sodium, potassium, rubidium et césium.
- [0067] De préférence, ledit catalyseur ne comprend pas de promoteur.
- [0068] De préférence, ledit catalyseur est le TiO_2 . De façon particulièrement préférée, le catalyseur comprend uniquement le TiO_2 en tant que composant actif, et en particulier sous sa forme cristalline anatase. Lorsque le catalyseur comprend du TiO_2 et du ZrO_2 , alors il peut comprendre entre 30% et 50%, de préférence entre 35% et 45%, par exemple environ 40% en poids de TiO_2 par rapport au poids total du catalyseur et/ou entre 50% et 70%, de préférence entre 55% et 65%, par exemple environ 60% en poids de ZrO_2 par rapport au poids total du catalyseur.
- [0069] Les catalyseurs selon l'invention peuvent présenter une aire spécifique supérieure à $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. De préférence, l'aire spécifique est d'au moins $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour un catalyseur à base de ZrO_2 . De préférence, l'aire spécifique est d'au moins $80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour un catalyseur à base de TiO_2 .
- [0070] La forme des catalyseurs peut être de tout type, par exemple de forme sphérique, cylindrique, en forme d'anneau, d'étoile, de granulats ou de toute autre forme tridimensionnelle, ou bien sous forme d'une poudre qui peut être pressée, extrudée ou granulée.
- [0071] Les réactifs de la sulfhydrolyse peuvent être à l'état gazeux, liquide ou solide, de préférence gazeux ou liquide.
- [0072] La température de réaction de la sulfhydrolyse peut être comprise entre 100°C et 500°C , de préférence entre 200°C et 400°C , de préférence encore entre 200°C et 380°C , plus préférentiellement entre 250°C et 380°C .
- [0073] La réaction de sulfhydrolyse peut être réalisée sous une pression comprise entre 50 mbar et 100 bar, de préférence entre la pression atmosphérique (environ 1 bar) et 50 bars, et avantageusement entre 5 et 20 bars.
- [0074] Le ratio molaire $\text{H}_2\text{S}/\text{sulfure}$ peut être compris entre 0,1/1 et 50/1, de préférence entre 2/1 et 20/1. De préférence ledit ratio est compris entre 2/1 et 15/1, de préférence encore entre 2/1 et 10/1, par exemple 4/1.
- [0075] Avantageusement, les réactifs (sulfure et H_2S) peuvent respecter un temps de contact particulier avec le catalyseur au sein du réacteur où a lieu la sulfhydrolyse. Ce paramètre est exprimé avec l'équation de la vitesse volumique horaire :
- [0076]
$$(\text{VVH}) = (\text{débit total de sulfure} + \text{H}_2\text{S entrant}) / (\text{Volume de catalyseur dans le réacteur}).$$
- [0077] La VVH peut être comprise entre 100 et 1200 h^{-1} .
- [0078] La réaction de sulfhydrolyse peut se dérouler dans tout type de réacteur, par exemple des réacteurs tubulaires à lit fixe, multitubulaires, à micro-canaux, à paroi catalytique ou à lit fluidisé, de préférence un réacteur tubulaire à lit fixe.

- [0079] En particulier, le procédé de sulfhydrolyse selon l'invention est effectué dans un réacteur comprenant une seule zone catalytique (ladite zone est notamment continue).
- [0080] La quantité de chaque réactif fourni au réacteur peut varier en fonction des conditions de réaction (par exemple, la température, la vitesse volumique horaire, etc.) et se détermine selon les connaissances classiques. L'hydrogène sulfuré peut être présent en excès.
- [0081] Procédé de production de mercaptans
- [0082] La présente invention concerne un procédé de préparation de mercaptan(s) et de dialkylsulfure(s) à partir d'au moins un alcool et d' H_2S , dans lequel le(s)dit(s) dialkylsulfure(s) produit(s) réagit(réagissent) ensuite avec de l' H_2S selon le procédé de sulfhydrolyse tel que défini ci-dessus, pour obtenir le(s)dit(s) mercaptan(s).
- [0083] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation de mercaptan(s) comprenant les étapes de :
1. préparation de mercaptan(s) et de dialkylsulfure(s) à partir d'au moins un alcool et d' H_2S , et
 2. réaction de(s)dit(s) dialkylsulfure(s) produit(s) avec de l' H_2S selon le procédé de sulfhydrolyse tel que défini ci-dessus, pour obtenir le(s)dit(s) mercaptan(s).
- [0084] La réaction entre un alcool et l' H_2S pour former un mercaptan (et un sulfure en tant que sous-produit) est une réaction connue, décrite par exemple dans les brevets US 2820062A, US 7645906B2 et US 2820831A. Par exemple, la réaction peut s'effectuer à une température comprise entre 200°C et 450°C et/ou à une pression allant d'une pression réduite à 100 bar. Généralement, un catalyseur est présent tel que l'alumine promue par des métaux alcalins et/ou des métaux alcalino-terreux. L' H_2S peut être présent en excès.
- [0085] Parmi les réactifs, au moins un alcool, de préférence un ou deux alcools, peut(peuvent) être utilisé(s). Préférentiellement, un seul alcool est utilisé. Le(s) alcool(s) peuvent être choisis parmi les alcools en ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), voire en ($\text{C}_1\text{-C}_{12}$), et leurs mélanges. En particulier, les alcools peuvent être choisis parmi le groupe constitué du méthanol, de l'éthanol, de l'octanol et du dodécanol. De préférence, l'alcool utilisé est le méthanol.
- [0086] Ci-dessous, il est entendu que lorsque deux flux sont introduits dans un réacteur, ils peuvent être introduits chacun séparément dans le réacteur ou être combinés avant leur entrée dans le réacteur.
- [0087] En particulier, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :
- A. dans un premier réacteur, on introduit un flux comprenant de l' H_2S et un flux comprenant au moins un alcool ;
 - B. on fait réagir les deux flux pour obtenir un flux sortant comprenant au moins un mercaptan, au moins un dialkylsulfure et éventuellement de l' H_2S ;

- C. on sépare du flux sortant issu de l'étape B) :
1. un flux comprenant le(s) mercaptan(s),
 2. un flux comprenant le(s) dialkylsulfure(s), et
 3. éventuellement un flux comprenant de l' H_2S ;
- A. dans un second réacteur, on introduit ledit flux comprenant le(s) dialkylsulfure(s) avec un flux d' H_2S ;
- B. on fait réagir les deux flux selon le procédé de sulfhydrolyse tel que défini précédemment pour obtenir un flux sortant comprenant le(s)dit(s) mercaptan(s) et de l' H_2S ;
- C. éventuellement on recycle le flux d' H_2S issu de l'étape C) à l'étape A).
- [0088] On peut récupérer le(s) mercaptan(s) à l'issue de l'étape C) et/ou après séparation du flux sortant de l'étape E), de préférence à l'issue de l'étape C).
- [0089] Le flux sortant issu de l'étape B) peut comprendre au moins un mercaptan, au moins un dialkylsulfure, éventuellement de l'eau, de(s) l'alcool(s) non converti(s) et de l' H_2S . Le flux sortant issu de l'étape E) peut comprendre le(s)dit(s) mercaptan(s), de l' H_2S et éventuellement du méthane et le(s) dialkylsulfure(s) non converti(s).
- [0090] On peut recycler, de préférence entièrement, dans le premier réacteur de l'étape A) le flux sortant du second réacteur de l'étape E). Ainsi, le flux sortant issu du procédé de sulfhydrolyse comprenant le(s) mercaptan(s) et l' H_2S peut être introduit directement dans le réacteur principal (ou premier réacteur), notamment sans étape de séparation et/ou de purification préalable. En particulier, le flux sortant du second réacteur de l'étape E) peut correspondre entièrement au flux comprenant de l' H_2S de l'étape A).
- [0091] De façon surprenante, la présence de mercaptans n'a pas d'influence sur la réaction principale entre au moins un alcool et l' H_2S . De plus, l' H_2S issu de l'étape E) est ainsi totalement recyclé à l'étape A). Un tel recyclage présente notamment l'avantage de n'avoir qu'une seule entrée d' H_2S pour tout le procédé de production de mercaptans, à l'entrée du réacteur de sulfhydrolyse par exemple.
- [0092] Ainsi, le procédé de sulfhydrolyse selon l'invention intégré à une installation industrielle de production de mercaptans permet de retraiter entièrement les sulfures sous-produits en produits d'intérêt et de recycler avantageusement l' H_2S . Les mercaptans produits seront le résultat de la réaction principale et de la réaction de sulfhydrolyse, ce qui augmente la productivité.
- [0093] L'étape de séparation C) peut se faire par distillation, par exemple sous pression réduite, selon des méthodes classiques. L'étape C) peut notamment permettre de séparer du flux sortant issu de l'étape B) :
- un flux comprenant le(s) mercaptan(s),
 - un flux comprenant le(s) dialkylsulfure(s),
 - éventuellement un flux comprenant de l' H_2S ,

- éventuellement un flux comprenant du méthane,
- éventuellement de l'eau,
- éventuellement de l'alcool non converti.

[0094] Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé de préparation comprend les étapes suivantes :

- a. dans un premier réacteur, on introduit un flux comprenant un mercaptan et de l' H_2S et un flux comprenant au moins un alcool, de préférence un alcool ;
- b. on fait réagir les deux flux pour obtenir un flux sortant comprenant le mercaptan, un dialkylsulfure et éventuellement de l' H_2S ;
- c. on sépare du flux sortant issu de l'étape b) :
 - un flux comprenant le mercaptan ;
 - un flux comprenant le dialkylsulfure ; et
 - éventuellement un flux comprenant de l' H_2S ;
- a. dans un second réacteur, on introduit le flux comprenant le dialkylsulfure avec un flux d' H_2S ;
- b. on fait réagir les deux flux selon le procédé de sulfhydrolyse tel que défini ci-dessus pour obtenir un flux sortant comprenant le mercaptan et de l' H_2S ;
- c. on introduit le flux sortant issu de l'étape e), de préférence directement, dans le réacteur de l'étape a) ;
- d. éventuellement, on récupère le flux comprenant le mercaptan issu de l'étape c) ; et
- e. éventuellement, on recycle le flux d' H_2S issu de l'étape c) à l'étape a).

[0095] Le flux sortant de l'étape f) peut correspondre entièrement au flux entrant de mercaptan et d' H_2S de l'étape a).

[0096] Selon un autre mode de réalisation particulier, ledit procédé de préparation comprend les étapes suivantes :

[0097] a') dans un premier réacteur, on introduit un flux comprenant de l' H_2S et un flux comprenant au moins un alcool, de préférence un alcool ;

[0098] b') on fait réagir les deux flux pour obtenir un flux sortant comprenant un mercaptan, un dialkylsulfure et éventuellement de l' H_2S ;

[0099] c') on sépare du flux sortant issu de l'étape b') :

- un flux comprenant le mercaptan ;
- un flux comprenant le dialkylsulfure ; et
- éventuellement un flux comprenant de l' H_2S ;

[0100] d') éventuellement, on récupère le flux comprenant le mercaptan issu de l'étape c') ;

[0101] e') éventuellement, on recycle le flux d' H_2S issu de l'étape c') à l'étape a') ;

[0102] f') dans un second réacteur, on introduit le flux comprenant le dialkylsulfure avec un flux d' H_2S ;

- [0103] g') on fait réagir les deux flux selon le procédé de sulfhydrolyse tel que défini ci-dessus pour obtenir un flux sortant comprenant le mercaptan et de l' H_2S ;
- [0104] h') on sépare du flux sortant issu de l'étape g') :
- un flux comprenant le mercaptan ;
 - un flux comprenant de l' H_2S ;
- [0105] i') on combine le flux comprenant le mercaptan issu de l'étape h') à celui sortant de l'étape b' avant et/ou lors de l'étape c') ;
- [0106] j') éventuellement, on recycle le flux d' H_2S issu de l'étape h') à l'étape f').
- [0107] Ce mode de réalisation offre notamment une indépendance de l'alimentation en H_2S du réacteur principal par rapport au réacteur de sulfhydrolyse.
- [0108] La présente invention concerne également l'utilisation de ZrO_2 et/ou de TiO_2 en tant que catalyseur(s), dans la réaction faisant réagir un sulfure avec de l'hydrogène sulfuré pour obtenir un mercaptan. En particulier, ledit catalyseur et ladite réaction sont tels que définis pour le procédé de sulfhydrolyse tel que décrit ci-dessus. Les sulfures et les mercaptans sont également tels que définis ci-dessus.

Description des figures

- [0109] La [Fig.1][Fig.1] représente schématiquement une unité de production de méthylmercaptan intégrant le procédé de sulfhydrolyse tel que selon l'invention. L'unité de production peut être préexistante et peut correspondre aux éléments entourés en pointillés.
- [0110] Le réacteur (1) secondaire (où a lieu la sulfhydrolyse) comprend une entrée d' H_2S et une entrée de diméthylsulfure (DMS). En sortie, le flux A comprend de l' H_2S et du méthylmercaptan.
- [0111] Le flux A entre directement dans le réacteur (2) principal comprenant également une entrée de méthanol. Le flux B sortant du réacteur (2) comprend du méthylmercaptan, du diméthylsulfure et de l' H_2S .
- [0112] Le flux B est ensuite séparé par distillation (3) en trois flux différents :
1. un flux comprenant le méthylmercaptan (MeSH) ;
 2. un flux comprenant le diméthylsulfure (DMS) ; et
 3. un flux comprenant de l' H_2S , ensuite recyclé dans le réacteur (2) (non schématisé).
- [0113] Le flux de DMS est ensuite recyclé au réacteur (1).
- [0114] La [Fig.2][Fig.2] représente schématiquement une autre mise en œuvre d'une unité de production de méthylmercaptan intégrant le procédé de sulfhydrolyse tel que selon l'invention. L'unité de production peut être préexistante et peut correspondre aux éléments entourés en pointillés.
- [0115] Le réacteur (1A) secondaire (où a lieu la sulfhydrolyse) comprend une entrée d' H_2S

et une entrée de diméthylsulfure (DMS). En sortie, le flux A comprend de l' H_2S et du méthylmercaptan.

[0116] Le flux A subit une étape de séparation par distillation en (1B), ce qui donne lieu à un flux d' H_2S recyclé dans le réacteur (1A) et un flux B qui comprend du méthylmercaptan qui est combiné en (3) avec le flux sortant C du réacteur (2), où a lieu la réaction principale entre le méthanol et l' H_2S .

[0117] Une étape de séparation par distillation (3) donne deux flux différents :

1. un flux comprenant le méthylmercaptan (MeSH) ;
2. un flux comprenant le diméthylsulfure (DMS) ;

[0118] Le flux de DMS est ensuite recyclé au réacteur (1A).

[0119] La [Fig.3][Fig.3] représente la sélectivité en pourcentage en sulfures pour trois températures réactionnelles différentes en fonction du pourcentage massique de mercaptans dans la charge entrant dans le réacteur de synthèse principale du mercaptan.

[0120] EXEMPLES

[0121] Exemple 1 : Procédé de sulfhydrolyse du diméthylsulfure (DMS) en méthylmercaptan (MeSH)

[0122] Avant test, les catalyseurs ont été activés in situ avec une procédure comprenant une première étape de séchage à l'azote à 250°C , suivie par une sulfuration avec de l' H_2S à 350°C pendant 1 heure.

[0123] La performance des catalyseurs a été évaluée pour la réaction de production de MeSH à partir de DMS dans un réacteur à lit fixe comprenant une seule zone catalytique avec un volume de catalyseur de 30 mL, une température allant de 300°C à 350°C , sous une pression de 9 bar absolu, avec une composition de gaz d'alimentation $\text{DMS}/\text{H}_2\text{S} = 1/4$ (v/v) et une vitesse volumique horaire de 800 h^{-1} . Les réactifs sont préchauffés à une température $>100^\circ\text{C}$ et sont flashés lors de leur introduction par le bas du réacteur.

[0124] Les produits ont été analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

[0125] Les résultats de conversion du DMS et de sélectivité en MeSH et CH_4 obtenus pour 3 catalyseurs différents sont décrits dans le Tableau 1 ci-contre :

[0126] [Tableaux1]

T (°C)	Al ₂ O ₃			ZrO ₂			TiO ₂		
	Conversion (%)	Sélectivités (%)		Conversion (%)	Sélectivités (%)		Conversion (%)	Sélectivités (%)	
	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ SH	CH ₄	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ SH	CH ₄	(CH ₃) ₂ S	CH ₃ SH	CH ₄
300	17,7	100	0	38	100	0	71,1	99,9	0,1
325	28	100	0	53	99,9	0,1	72,5	99,6	0,4
350	35,1	100	0	72	99,8	0,2	72,1	98,1	1,9

[0127] On constate que les catalyseurs selon l'invention permettent d'augmenter de façon significative la conversion du diméthylsulfure, tout en conservant une très bonne sélectivité. Notamment, avec les catalyseurs selon l'invention, la conversion peut être supérieure à 70%, par rapport à un maximum de 35% pour l'alumine, catalyseur classique utilisé en sulphydrolyse.

[0128] On constate également que seule une quantité négligeable de méthane se forme.

[0129] Exemple 2 : Production de mercaptans

[0130] L'influence de la réaction de sulphydrolyse sur la réaction principale de synthèse de mercaptans a été évaluée.

[0131] Pour ce faire, la teneur en sulfures coproduits par la réaction principale de synthèse de mercaptans a été suivie en fonction de la variation de la teneur en mercaptans entrante au sein du réacteur 1 (où les mercaptans sont produits à partir d'alcool et d'H₂S).

[0132] Les résultats de sélectivité en sulfures obtenus pour trois teneurs en mercaptans entrantes à trois températures différentes avec un catalyseur à base d'alumine sont décrits en [Fig.3].

[0133] Comme le montre la [Fig.3], la sélectivité en sulfures coproduits lors de la réaction de synthèse principale du mercaptan (Réacteur 1) reste indépendante de la teneur en mercaptans entrante, issue de la réaction de sulphydrolyse. La non influence de la présence de mercaptans sur la réaction principale de synthèse est donc démontrée.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de sulphydrolyse, dans lequel on fait réagir un dialkylsulfure avec de l'hydrogène sulfuré (H_2S) en présence d'un catalyseur à base de ZrO_2 et/ou de TiO_2 , pour obtenir au moins un mercaptan ; ledit catalyseur ne comprenant pas d'autres composés ayant une activité catalytique sur ladite réaction de sulphydrolyse.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le(s) dit(s) catalyseur(s) ne comprend(comprennent) pas d'oxyde de métal alcalin.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, ledit procédé étant effectué dans un réacteur comprenant une seule zone catalytique.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la température de réaction est comprise entre $100^\circ C$ et $500^\circ C$, de préférence entre $200^\circ C$ et $400^\circ C$, de préférence encore entre $200^\circ C$ et $380^\circ C$, plus préférentiellement entre $250^\circ C$ et $380^\circ C$.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio molaire H_2S /dialkylsulfure est compris entre 0,1/1 et 50/1, de préférence entre 2/1 et 20/1.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dialkylsulfure est choisi parmi le groupe constitué de : diméthylsulfure, diéthylsulfure, dioctylsulfure, didodécylsulfure et méthyléthylsulfure, de préférence le diméthylsulfure.
- [Revendication 7] Procédé de préparation de mercaptan(s) comprenant les étapes de :
 - préparation de mercaptan(s) et de dialkylsulfure(s) à partir d'au moins un alcool et d' H_2S , et
 - réaction de(s) dit(s) dialkylsulfure(s) produit(s) avec de l' H_2S selon le procédé de sulphydrolyse tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour obtenir le(s) dit(s) mercaptan(s).
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, comprenant les étapes suivantes :
 A) dans un premier réacteur, on introduit un flux comprenant de l' H_2S et un flux comprenant au moins un alcool ;
 B) on fait réagir les deux flux pour obtenir un flux sortant comprenant au moins un mercaptan et au moins un dialkylsulfure et éventuellement de l' H_2S ;
 C) on sépare du flux sortant issu de l'étape B) :
 - un flux comprenant le(s) mercaptan(s),
 - un flux comprenant le(s) dialkylsulfure(s), et
 - éventuellement un flux comprenant de l' H_2S ;

D) dans un second réacteur, on introduit le flux comprenant le(s) dialkylsulfure(s) avec un flux d' H_2S ;

E) on fait réagir les deux flux selon le procédé de sulfhydrolyse tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour obtenir un flux sortant comprenant le(s)dit(s) mercaptan(s) et éventuellement de l' H_2S ;

F) éventuellement on recycle le flux d' H_2S issu de l'étape C) à l'étape A)

[Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, dans lequel on recycle dans le premier réacteur de l'étape A) le flux sortant du second réacteur de l'étape E).

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 7, comprenant les étapes suivantes :

a) dans un premier réacteur, on introduit un flux comprenant un mercaptan et de l' H_2S et un flux comprenant un alcool ;

b) on fait réagir les deux flux pour obtenir un flux sortant comprenant le mercaptan, un dialkylsulfure et éventuellement de l' H_2S ;

c) on sépare du flux sortant issu de l'étape b) :

- un flux comprenant le mercaptan,

- un flux comprenant le dialkylsulfure ; et

- éventuellement un flux comprenant de l' H_2S ;

d) dans un second réacteur, on introduit le flux comprenant le dialkylsulfure avec un flux ; d' H_2S ;

e) on fait réagir les deux flux selon le procédé de sulfhydrolyse tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour obtenir un flux sortant comprenant le mercaptan et de l' H_2S ;

f) on introduit le flux sortant issu de l'étape e), de préférence directement, dans le réacteur de l'étape a) ;

g) éventuellement, on récupère le flux comprenant le mercaptan issu de l'étape c) ; et

h) éventuellement, on recycle le flux d' H_2S issu de l'étape c) à l'étape a).

[Revendication 11] Utilisation d'un catalyseur à base de ZrO_2 et/ou de TiO_2 dans la réaction faisant réagir un dialkylsulfure avec de l'hydrogène sulfuré pour obtenir un mercaptan; ledit catalyseur ne comprenant pas d'autres composés ayant une activité catalytique sur ladite réaction de sulfhydrolyse.

[Fig. 1]

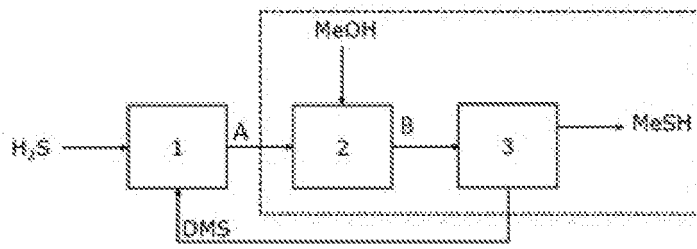


FIGURE 1

[Fig. 2]

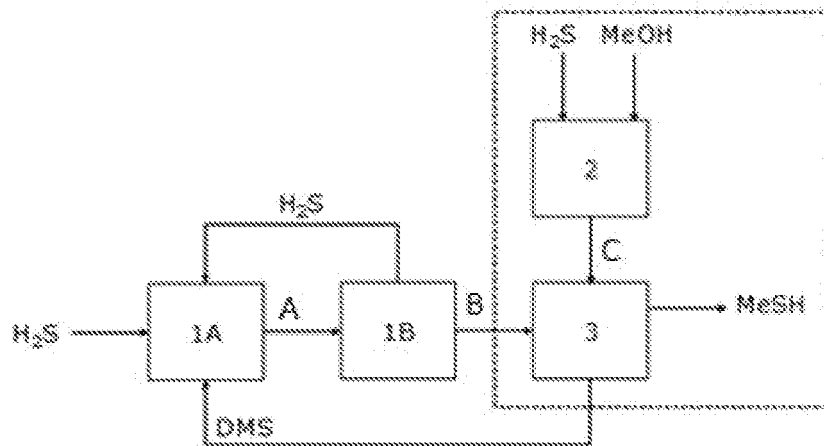


FIGURE 2

[Fig. 3]

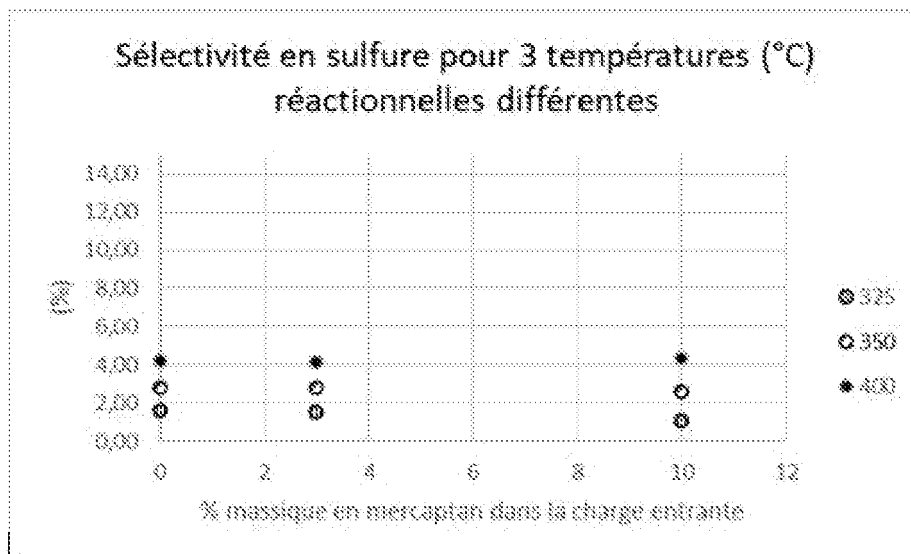


FIGURE 3

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2 831 031 A (BINNING ROBERT C ET AL)
15 avril 1958 (1958-04-15)

EP 0 706 998 A1 (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF
[US]) 17 avril 1996 (1996-04-17)

US 2008/200730 A1 (BARTH JAN-OLAF [DE] ET
AL) 21 août 2008 (2008-08-21)

WO 2017/210070 A1 (NOVUS INT INC [US])
7 décembre 2017 (2017-12-07)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT